

ШИХТОВЫЕ СМЕСИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Г. М. Кашкаров

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова,
г. Барнаул, Россия

Шихтовые смеси получены на основе оксидов железа, оксидов алюминия, алюминия и легирующих добавок. Приведен фазовый состав продуктов синтеза, даны характеристики свойств пористых материалов.

Ключевые слова: пористый металлокерамический материал, шихтовая смесь, высокотемпературный синтез, фазовый состав материала, оксиды алюминия, оксиды кремния, оксиды железа

CHARGE MIXTURE TO PRODUCE POROUS MATERIALS BY HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

G. M. Kashkarov

Altai State Technical University, Barnaul, Russia

Final mixtures were prepared on the basis of iron oxides, aluminum oxides, aluminum and alloying additives. Are listed phase composition of products of synthesis, are given the characteristics of properties of porous materials.

Keywords: the porous cermet material, charge mixture, high temperature synthesis, the phase composition of the material, aluminum oxides, silicon oxides, iron oxides

При высокотемпературном синтезе (ВС) порошковых смесей основной задачей является получение конечного продукта, свойства которого зависят от параметров характеризующих реакцию горения. Наиболее важным параметром является начальная температура горения, а также соотношения исходных компонентов в смеси и свойства порошковых материалов: дисперсность и морфология поверхности частиц, средний диаметр пор, фазовый состав и механические характеристики продукта.

Цель данной работы заключается в установлении параметров и состава продуктов, изменяя которые возможно обеспечить устойчивое горение для образования целевого продукта. На их основе получают пористые металлокерамические материалы для использования их в качестве фильтров для тонкой очистки газовых и жидких сред.

Эксперименты с тройной системой оксид железа – оксид алюминия – алюминий показали, что устойчивое горение смесей возможно при содержании алюминия не менее 8 масс. %, оксида алюминия 40...44 масс. % и

оксида железа 40...46 масс. %. При таких соотношениях смесь легко поджигается и горит устойчиво, при температурах 890...1100 °С. При меньшем содержании алюминия зажигание смеси не удается осуществить. При содержании алюминия больше 15 % происходит расплавление металлической фазы и оплавление пор продукта.

При содержании оксидов железа менее 40 масс. % реакция ВС не идет, при содержании железа более 47 масс. % происходит частичное оплавление пор.

Для устойчивого горения системы и образования пористого проницаемого материала с требуемой системой каркаса необходимо содержание в ней: 8...14 масс. % алюминия; 41...46 масс. % оксидов железа; 40...44 масс. % оксидов алюминия. При выполнении данных условий достигается полный переход исходных реагентов в конечный продукт.

На основе подбора концентрационных соотношений получены системы реакционного горения, составы которых приведены в таблице 1.

Для проведения экспериментов и получения готовых изделий использовались стандартные порошки алюминия ТУ 48-5-226-87, оксида алюминия МРТУ 6-09-2046-644 и хром ТУ 882-76, оксида хрома ГОСТ 829-82, порошок карбида титана стехиометрии TiC и окалина стали 18X2H4MA. Окалина стали является отходом ряда производств и образуется при ковке различных заготовок. Окалина стали подвергалась механическому измельчению с помощью конусной дробилки КИД-100 и ситовому анализу для выделения фракции 63...125 мкм. Состав окалины был следующий: 40...48 масс. % – железо (феррит); 58...59 масс. % – оксид железа, оксиды легирующих элементов масс. % - остальное. Компоненты шихты смешивались в смесителе в течение одного часа.

Дисперсность порошка окалины стали оказывает существенное влияние на температуру горения. Наибольшая температура зафиксирована при использовании мелкодисперсных порошков.

С применением порошков крупной фракции, составляющих шихты (120...200 мкм), снижается интенсивность тепловыделения, что сказывается на температуре горения. Замедление реакционных процессов подтверждается тем, что понижается скорость распространения волны горения. Для горения смесей с крупным порошком окалины стали характерно снижение максимальной температуры горения по сравнению со смесями тех же составов на основе мелкодисперсных порошков. Это явление хорошо согласуется с выводами теории горения гетерогенных конденсированных систем, где показано, что для реакций ВС, сопровождающихся плавлением компонентов, функция тепловыделения обратно пропорциональна квадрату среднего размера частиц тугоплавкого компонента [1].

При проведении синтеза в смесях с порошком алюминия различных марок выявлено существенное повышение температуры горения с увеличением дисперсности. Повышение температуры горения можно связать с увеличением реакционной способности мелкодисперсных порошков, имеющих большую суммарную поверхность, а также с их более быстрым переходом в расплав и растеканием, что способно сузить зону горения.

Характер изменения температуры горения при введении в смесь легирующих элементов индивидуален для каждого элемента и обусловлен процессами структурообразования в соответствующих четырехкомпонентных системах.

Влияние легирующих элементов на эксплуатационные характеристики пористых металллокерамических материалов приведено в таблице 2.

Введение в шихту оксида алюминия в количестве 35,0...43,0 масс. % повышает температуру горения системы, что влечет за собой увеличение объема жидкой фазы, повышает механическую прочность и увеличивает средний размер пор. Увеличение среднего размера пор приводит к снижению гидравлического сопротивления пористого материала при течи через его структуру различных сред.

Выбранные соотношения железной окалины и оксида алюминия обусловлены концентрационными пределами в системе $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - Al$, за рамками которых образование интерметаллидных соединений не происходит. При введении железной окалины более 44,0 масс. %, оксида алюминия более 43,0 масс. % реакция СВС самопроизвольно прекращается. При введении в шихту железной окалины менее 39,0 масс. %, оксида алюминия менее 35,0 масс. % не происходит образование пористого материала ввиду сплошного оплавления пор.

Введение в исходную реакционную смесь порошкообразного хрома гомогенизирует твердожидкую реакционную среду за счет растекания при температуре горения, а также экранирует локальные зоны интенсивного тепловыделения за счет значительной теплоемкости. Более высокая, чем у железа, температура плавления хрома позволяет сузить интервал существования твердожидкой среды, повысив ее солидус и увеличив вязкость расплава. Этим создается кинетическое сопротивление перераспределению среды при фазоразделении. Введение хрома в смесь (до 14 масс. %) не изменяет фазового состава продукта, приводит к более равномерному распределению металлического компонента в структуре каркаса, выравниванию микротвердости полей твердого раствора до 1,8...2,1 ГПа.

При легировании кремнием наиболее вероятно существование жидких расплавов кремния в железе. При кристаллизации избыточный кремний способен образовывать твердые растворы с α -железом и алюминием, повышая сопротивление материала окислению, а также вытесняясь с поверхности пор, образует слой, способствующий повышению коррозионной стойкости компонентов.

Основное назначение легирования систем никелем заключается в том, что никель взаимодействует с элементами системы и

ШИХТОВЫЕ СМЕСИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

образует интерметаллические фазы, обеспечивая повышение жаростойкости. Введение никеля улучшает коррозионные свойства.

Добавка в шихту порошкового ферросилиция в количестве 1...5 масс. %, содержащей 25...30 масс. % железа и 70...75 масс. % кремния, повышает температуру горения (до 1330...1370 °С). Такая добавка способствует увеличению объема жидкой фазы, что приводит к значительному повышению механической прочности (напряжение изгиба до 4,2 МПа, напряжение сжатия до 15,4 МПа) и увеличению максимального размера пор (до 240 мкм).

Ферросилиций раскисляет металлокерамическую основу каркаса материала за счет связывания кремния с кислородом, что приводит к значительному увеличению механической

прочности на сжатие в 8...10 раз. Окись кремния покрывает стенки пор, уменьшая электропроводимость материала до нуля. Увеличение механической прочности расширяет сферу применения изделий из пористого проницаемого материала и повышает их устойчивость к динамическим и статическим нагрузкам. Такие изделия могут быть использованы не только при статических, но и при вибрационных нагрузках в крупногабаритных тонкостенных фильтрующих элементах. При этом снижается материалоемкость фильтрующих изделий, например, вследствие использования тонкостенных фильтрующих элементов вместо толстостенных при одновременном выполнении технологических требований к необходимой прочности этих элементов.

Таблица 1 – Состав шихты, фазовый состав пористых материалов, полученных методом высокотемпературного синтеза

Состав шихты		Фазовый состав продуктов синтеза
Компоненты	Соотношения, масс %	
Окалина стали 18Х2Н4МА (порошок) Оксид алюминия α – Al_2O_3 (порошок) Алюминий АСД – 1 (порошок)	46...50 35...43 8...14	Феррит α – Fe–оксидная матрица, содержащая оксиды алюминия: α – Al_2O_3 , ψ – Al_2O_3 , остаточные оксиды железа.
Окалина стали 18Х2Н4МА (порошок) Хром ПХ – 1 (порошок) Оксид хрома Cr_2O_3 Алюминий АСД – 1 (порошок)	61...64 10...14 15...17 8...14	Твердый раствор α – Fe – Cr. Интерметаллидное соединение Cr_5Al_8 . Оксиды алюминия: α – Al_2O_3 , ψ – Al_2O_3 .
Окалина стали 18Х2Н4МА (порошок) Оксид алюминия α – Al_2O_3 (порошок) Ферросилиций ФС – 1 (порошок) Алюминий АСД - 1 (порошок)	41...43 37...40 0,5...2 13...17	Твердый раствор α - Fe – Si. Феррит α – Fe–оксидная матрица, содержащая оксиды алюминия: α – Al_2O_3 , ψ – Al_2O_3 .
Окалина стали 18Х2Н4МА (порошок) Хром ПХ – 1 (порошок) Оксид хрома Cr_2O_3 Никель ПНК – 1 (порошок) Алюминий АСД - 1 (порошок)	45...60 15...20 7...10 10...15 8...10	Твердый раствор α – Fe – Cr – Ni. Интерметаллидные соединения: Cr_5Al_8 , NiAl, Ni ₃ Al, NiAl ₃ , Ni ₂ Al ₃ .
Окалина стали 18Х2Н4МА (порошок) Оксид кремния SiO_2 (порошок) Алюминий АСД – 1 (порошок)	42...50 40...50 8...10	Твердый раствор кремния в железе. Остаточные оксиды железа. Оксиды кремния.

Таблица 2 – Легирующие элементы, изменяющие эксплуатационные характеристики материалов в системе Fe_2O_3 (40...45 масс. %) – Al_2O_3 (40...45 масс. %) – Al (13...15 масс. %)

Легирующий элемент	Характеристика материала		
	Увеличение предела прочности на сжатие, %	Диаметр пор	Прочие свойства
Ni (5...20) %	11...15	Уменьшение на (10...12) %	1. Повышение коррозионной стойкости 2. Жаростойкость более 900 °С
Cr (5...10) %	15...18	Уменьшение на (10...12) %	Повышение коррозионной стойкости
Si (5...40) %	5...10	Уменьшение на (16...18) %	Наполнитель и экономия Al_2O_3

Выбранные соотношения железной окалины, оксида алюминия и ферросилиция обусловлены концентрационными пределами в системе Fe – Al – Si. При введении железной окалины более 43 масс. %, оксида алюминия более 40 масс. %, ферросилиция менее 0,5 масс. % реакция СВС самопроизвольно прекращается. При введении железной окалины менее 41 масс. %, оксида алюминия менее 37 масс. % и ферросилиция более 2 масс. % не происходит образование пористого материала ввиду сплошного оплавления пор.

Введение в шихту карбида титана приводит к расширению реакционной зоны, что влечет за собой увеличение среднего размера пор продукта. Повышению среднего размера способствует также интенсивному выделению газа при реакции, обусловленному разложением карбида титана на металлический титан и углерод. Металлический титан вступает в реакцию с остальными компонентами шихты, что приводит к формированию в структуре каркаса пористого материала наряду с базовым интерметаллидным соединением – никелидом алюминия, а также никелидом титана и алюминидом титана. Последние улучшают свойства материала в части термостойкости и механической прочности.

При содержании карбида титана в шихте в количестве менее 3,5 масс. % его влияние несущественно и не приводит к желаемому эффекту – увеличению среднего размера пор материала. При содержании карбида титана в шихте в количестве большем 13,5 масс. % при синтезе происходит разрушение образующегося материала за счет интенсивного выделения газа, обусловленного разложением карбида титана.

Важную информацию о закономерностях протекания высокотемпературного синтеза дают зависимости основных параметров горения – температуры и скорости процесса от начальной температуры [2]. Рост максимальной температуры горения при повышении начальной температуры сопровождается ростом скорости горения. При приближении

начальной температуры к температуре возникновения теплового взрыва скорость горения всех составов резко возрастает. Для легированных составов повышение максимальной температуры с увеличением начальной температуры тем значительней, чем выше активность взаимодействия легирующего элемента с основными компонентами системы.

Выводы

1. Введение в систему оксид железа (окалина легированной стали) – оксид алюминия от 8 до 10 масс. % алюминия обеспечивает протекание высокотемпературного синтеза за счет восстановления железа из оксидов.

2. Введение вместо оксида алюминия оксида хрома в системах оксиды железа – оксид алюминия – алюминий повышает прочность и пластичность получаемого пористого продукта за счет формирования однородной пористой структуры.

3. Добавка ферросилиция от 1 до 2 масс. % в систему оксиды железа – оксид алюминия – алюминий повышает температуру синтеза до 1330...1370 °С, что увеличивает объем жидкой фазы. При этом образуется однородная пористая структура продукта и увеличивается его механическая прочность.

Список литературы

1. Евстигнеев В.В. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // В.В. Евстигнеев, Б.М. Вольпе и др. – М.: Высшая школа, 1996. – 273 с.
2. Итин В.И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений // В.И. Итин, Ю.С. Найбороденко. – Томск: Изд-во ТГУ, 1989. – 214 с.

Кашкаров Геннадий Михайлович – к. т. н., доцент

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (АлтГТУ), г. Барнаул, Россия